

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTORNEY DOCKET NO. 016887/0999

#2
10-12-00
DRS
1c832 U.S. PTO
09/599027
06/22/00

Applicant: Nagayoshi ICHIKAWA et al.

Title: REACTOR STRUCTURAL MEMBER AND METHOD OF SUPPRESSING
CORROSION OF THE SAME

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 06/22/2000

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

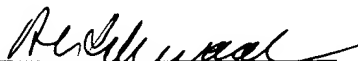
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application No. 11-177512 filed June 23, 1999.

Respectfully submitted,

June 22, 2000
Date


Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Ichikawa et al.
016887/0999

JC832 U.S. PTO
09/599027
06/22/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月23日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第177512号

出願人

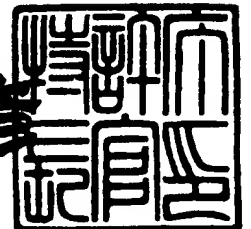
Applicant (s):

株式会社東芝

2000年 4月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3027658

【書類名】 特許願

【整理番号】 DTA99-038

【提出日】 平成11年 6月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21D 1/00

【発明の名称】 原子炉構造材及び原子炉構造材の腐食低減方法

【請求項の数】 24

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区浮島町2-1 株式会社東芝 浜
 川崎工場内

 【氏名】 市川 長佳

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区浮島町2-1 株式会社東芝 浜
 川崎工場内

 【氏名】 逸見 幸雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区浮島町2-1 株式会社東芝 浜
 川崎工場内

 【氏名】 大里 哲夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝
 横浜事業所内

 【氏名】 高木 純一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝
 横浜事業所内

 【氏名】 山崎 健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100077849

【弁理士】

【氏名又は名称】 須山 佐一

【電話番号】 03-3254-1039

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 原子炉構造材及び原子炉構造材の腐食低減方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子炉内に存在する光や放射線の照射により起電する光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質を、表面に有することを特徴とする原子炉構造材。

【請求項 2】 原子炉内に存在する光が、水冷却原子炉で発生するチェレンコフ光であることを特徴とする請求項 1 記載の原子炉構造材。

【請求項 3】 前記光触媒物質が、n 型半導体としての性質を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の原子炉構造材。

【請求項 4】 前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質は、原子炉構造材の表面に付着され、または皮膜として形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材。

【請求項 5】 前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質の付着量又は皮膜の厚さは、前記光又は前記放射線により前記光触媒物質が起電した電流が、炉水中に存在する酸素と過酸化水素の合計の限界電流密度以上となる量又は厚さであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材。

【請求項 6】 前記光触媒物質が、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PbO 、 BaTiO_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 、 FeTiO_3 、 KTaO_3 、 MnTiO_3 及び SnO_2 から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材。

【請求項 7】 前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属又は金属化合物が、Ti 若しくは Zr の酸化物、金属 Ti 若し

くは金属 Zr 又は Ti 又は Zr の水和物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材。

【請求項 8】 前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属又は金属化合物が、腐食酸化皮膜を有する材料表面への付着性を高めるための親水性処理が施され、又は腐食酸化皮膜を有する材料表面への付着性を高めるためのバインダー物質を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材。

【請求項 9】 原子炉内に存在する光や放射線の照射により起電する光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質を、原子炉構造材の表面に付着させ、または原子炉構造材の表面に皮膜として形成することにより前記原子炉構造材の腐食電位を制御することを特徴とする原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 10】 給水鉄濃度を制御することを特徴とする請求項 9 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 11】 前記光触媒物質が、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PbO 、 $BaTiO_3$ 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 $SrTiO_3$ 、 Fe_2O_3 、 $FeTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $MnTiO_3$ 及び SnO_2 から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物からなることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 12】 前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質は、原子炉構造材の表面に付着され、または皮膜として形成されていることを特徴とする請求項 9 乃至 10 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 13】 原子炉水中に、前記光触媒物質を構成する成分の溶液又は懸濁液を添加することにより、前記光触媒物質を前記原子炉構造材の表面に付着させ、または皮膜として形成することを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 14】 原子炉内に存在する光や放射線の照射により起電する光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質を、前記原子炉構造材の表面に、噴霧、溶射、PVD 又は CVD のいずれかの方法により付着させ、または皮膜として形成することを特徴とする請求項 13 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 15】 原子炉構造材の表面に付着された、又は皮膜形成された前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質の厚さが、 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 14 記載の腐食低減方法。

【請求項 16】 前記原子炉構造材が鉄基又は Ni 基合金からなり、前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質が、前記原子炉構造材の腐食酸化皮膜上に付着され、又は皮膜として形成されていることを特徴とする請求項 9 乃至 15 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 17】 前記腐食酸化皮膜の外層が n 型半導体としての性質を有し、内層が p 型半導体としての性質を有するか、又は前記腐食酸化皮膜が p 型半導体一層としての性質を有することを特徴とする請求項 16 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 18】 前記腐食酸化皮膜の外層が n 型半導体としての性質を有し、内層が p 型半導体としての性質を有している場合において、原子炉水中の水素濃度を高めることにより前記外層の n 型半導体を不安定化させ、又は除染により除去した後、前記光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面に Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させた物質を、前記原子炉構造材の腐食酸化皮膜上に付着させ、又は皮膜として形成することを特徴とする請求項 17 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 19】 前記外層の n 型半導体の除染は、化学除染、電解除染、レーザー除染により行われることを特徴とする請求項 17 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 20】 前記外層の n 型半導体の除染は、水中においてレーザー照射することにより行われることを特徴とする請求項 19 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 21】 原子炉の復水系に浄化装置を介挿して給水鉄濃度を制御することにより、燃料表面上にルースに付着するヘマタイトの生成を抑制することを特徴とする請求項 10 乃至 20 のいずれか 1 項記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 22】 前記浄化装置が、フィルターと脱塩器からなることを特徴とする請求項 21 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 23】 原子炉の給水系から水素又はメタノールを注入することを特徴とする請求項 10 乃至 22 記載の原子炉構造材の腐食低減方法。

【請求項 24】 燃料表面上でルースに付着したヘマタイトの生成がない範囲に給水鉄濃度を制御するとともに、Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を、腐食酸化皮膜を有する原子炉構造材表面に $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上付着させ、炉水の酸素/水素比をモル濃度で 0.5 から 0.4 の範囲に水質制御することを特徴とする原子炉構造材の腐食低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原子力発電プラントの原子炉一次系材料の腐食を低減させた原子炉構造材及び原子炉構造材の腐食低減方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

BWR 発電所においては、放射線場で水の放射線分解により生成した酸素や過酸化水素が原子炉水中に存在しており、原子炉の高温高圧水環境下で原子炉構造材であるステンレス鋼やニッケル基金属はこれらの酸素や過酸化水素により粒界

応力腐食割れ (IGSCC) を起こすことが知られている。

【0003】

応力腐食割れの発生や割れ亀裂の進展は腐食電位に依存しており、酸素、過酸化水素の低減の効果は材料の腐食電位の低下として現れ腐食電位が低いほど割れの発生や亀裂の進展が抑制される。

【0004】

このような応力腐食割れを防ぐ方法として、給水系から水素を注入して原子炉水中の酸素、過酸化水素を低減させる水素注入技術が国内外のいくつかの原子力プラントで行われている。

【0005】

このような水素注入による方法では、注入した水素が核反応で生成した $N-16$ と反応して揮発性のアンモニアとなり蒸気系へ移行しやすくなってタービン系の線量率が上昇するという弊害が生ずる。

【0006】

また、オフガス系の過剰水素を低減するため酸素を注入して再結合させる必要が生じて、そのための種々の設備が必要となるという問題がある。

【0007】

近年、これらの問題を回避しながら、構造材の腐食電位を低下させる方法として、白金等の貴金属を原子炉水へ添加し構造材の表面へ貴金属を付着させることにより少量の水素注入によって腐食電位を低下させる方法が提案されている。

【0008】

この方法は、白金等の貴金属の、電位の低い水素の可逆反応を選択的に捕らえる性質を利用したもので、少量の水素注入で腐食電位の低下を図ろうとするものである。しかしながら、この方法を実プラントで行う場合には、貴金属が燃料のジルコニウム酸化皮膜上にも付着するため、燃料材料の酸化および水素化が増大するという問題がある。

【0009】

また、注入した水素と核反応で生成した $N-16$ との反応が促進されて生成した揮発性のアンモニアが蒸気系へ移行してタービン系の線量率が上昇するという

問題もある。

【0010】

さらに、不純物を含む貴金属薬剤を高濃度で使用するため水質が悪化して燃料材料の健全性に影響を与えるという問題もある。

【0011】

このように、現行の貴金属注入技術は、水質保全、放射能の移行低減および燃料の高燃焼度化に対し負の作用を及ぼすため、その影響を低減するため貴金属の注入量を少なくする方法や、貴金属に代わる他の物質を用いる方法の開発が望まれている。

【0012】

一方、給水より持ち込まれた鉄は、その量が多くなると燃料表面上でルースな粒子状を生成して原子炉内の材料表面上に付着し脱離するなどの挙動をするが、構造材に付着させた貴金属がこの粒子に付着すると、脱離後、燃料に付着して燃料材料の酸化および水素化を増大させるという問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来の水素注入による原子炉構造材の応力腐食割れを防ぐ方法では、注入した水素が核反応で生成した $N-16$ と反応して揮発性のアンモニアとなり蒸気系へ移行しやすくなってタービン系の線量率が上昇するという問題があった。

【0014】

また、オフガス系の過剰水素を再結合させるための種々の設備を必要とするという問題もあった。

【0015】

さらに、白金等の貴金属を原子炉水へ添加し構造材の表面へ貴金属を付着させることにより少量の水素注入により腐食電位を低下させる方法では、貴金属が燃料のジルコニウム酸化皮膜上にも付着するため、燃料材料の酸化および水素化が増大するという問題があった。

【0016】

さらに、不純物を含む貴金属薬剤を高濃度で使用するため水質が悪化して燃料材料の健全性に影響を与えるという問題もあった。

【0017】

またさらに、給水より持ち込まれた鉄は、その量が多くなると燃料表面上でルースな粒子状を生成して原子炉内の材料表面上に付着し脱離するなどの挙動をするが、構造材に付着させた貴金属がこの粒子に付着すると、脱離後、燃料に付着するという問題もあった。

【0018】

本発明は、かかる従来の問題を解決すべくなされたもので、応力腐食割れ防止のための水素の注入量及び貴金属の注入量を少なくし、これによって、タービン系への放射能の移行を低減させ、オフガス系の過剰水素の量を低減させ、燃料材料表面上への貴金属の付着量を極力小さくし、さらには燃料表面上に生成するルースな粒子状の鉄の生成を抑制して燃料材料の酸化および水素化を増大することなく、原子炉一次系材料の腐食電位を低減させた原子炉構造材及び原子炉構造材の腐食低減方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の原子炉構造材は、原子炉内に存在する光や放射線の照射により起電する光触媒物質、原子炉内の温度圧力条件下で前記光触媒物質を形成する金属、金属化合物又はこれらの表面にPt、Rh、Ru若しくはPdの1種以上を付着させた物質を、表面に有することを特徴としている。

【0020】

上記の原子炉内に存在する光は、水冷却原子炉内での燃料材料の核分裂に伴って発生するチェレンコフ光として知られる主として紫外線からなるものである。また、原子炉内に存在する放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、中性子線等の燃料材料の核分裂に伴って発生する電磁波、粒子線等が挙げられる。

【0021】

上記光触媒物質としては、n型半導体としての性質を有する物質が挙げられ、

具体的には、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PbO 、 BaTiO_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 、 FeTiO_3 、 KTaO_3 、 MnTiO_3 及び SnO_2 等の化合物が例示される。

【0022】

これらの化合物は、高温・高圧・放射線環境で安定であり、タービン系への放射能の移行を増大させたり、燃料材料の酸化および水素化を促進したりすることが少なく、これらを原子炉構造材に付着、若しくは皮膜として形成するとともに、好ましくは水質制御を併せて行うことにより、原子炉一次系材料の腐食電位を制御し、燃料材料やこれらの物質そのものによる放射化による放射能も少ないという利点がある。

【0023】

これらの化合物の内、 TiO_2 および ZrO_2 は光触媒物質としてより好ましい物質である。

【0024】

これらの化合物は、上述した酸化物の形態で用いてもよいが、原子炉内の温度圧力条件下、具体的には 285°C 、 70 atm の高圧水条件下で、上記酸化物を形成し得る光触媒形成物質、すなわち金属や金属水和物のような化合物の形態で用いてもよい。具体的な光触媒形成物質の○としては、金属 Ti 、金属 Zr 、 Ti 水和物、 Zr 水和物等を挙げることができる。

【0025】

これらの光触媒物質又は光触媒形成物質は、 Pt 等の貴金属に代わる物質であるが、これらの表面に、さらに部分的に Pt 、 Rh 、 Ru 若しくは Pd の1種以上を付着させて用いることもできる。

【0026】

これらの光触媒物質、光触媒形成物質又はこれらの表面に Pt 等の貴金属を付着させた物質は、原子炉構造材の表面に付着され、または皮膜として原子炉構造材表面に形成される。

【0027】

これらの光触媒物質を腐食抑制対象とする材料部位に安定的に付与する方法と

しては、定格運転中や、起動、停止操作時、燃料は装荷されているがプラントの熱出力を伴わない停止時、又は燃料を取り出した時に、冷却水中に光触媒物質、光触媒形成物質又はこれらの表面に Pt 等の貴金属を付着させた物質を導入し、冷却水を循環させながら所定の原子炉構造材の表面に付与することができる。

【0028】

また、定期検査時などに燃料を取り出し除染を実施した後、ロボットなどを用いてこれらの物質を材料表面に吹きかけ $0.1\ \mu\text{m}$ から最大でも $1\ \mu\text{m}$ の厚みに付着させるようにしてもよい。これらの物質を含む液体を原子炉構造材表面に噴霧乾燥し、溶射し、又は PVD 若しくは CVD 技術のいずれかを用いることにより所定の厚みを持つ光触媒物質の層を材料表面に形成することができる。

【0029】

なお、光触媒物質、光触媒形成物質又はこれらの表面に Pt 等の貴金属を付着させた物質の表面を親水化し、又はバインダー物質を混合して原子炉構造材表面に適用することにより、これらの物質と原子炉構造材との初期的な付着親和性を高めることができる。

【0030】

光触媒物質、光触媒形成物質又はこれらの表面に Pt 等の貴金属を付着させた物質の付着量又は皮膜厚さは、原子炉内に存在する光又は放射線により光触媒物質が起電する電流が、炉水中に存在する酸素と過酸化水素の合計の限界電流密度以上となる量又は厚さとするのが望ましい。

【0031】

原子炉構造材の腐食酸化皮膜が、p 型半導体一層の場合には、その上にこれらの物質を付着させ又は皮膜として形成することができるが、外層が光触媒物質ではない n 型半導体としての性質を有し、内層が p 型半導体としての性質を有するような場合には、外層の光触媒物質ではない n 型半導体を不安定化させ、又は除去したのちに、これらの物質を腐食酸化皮膜上に付着させ、又は皮膜として形成することが望ましい。

【0032】

外層の光触媒物質ではない n 型半導体を不安定化させる方法としては、例えば

水素濃度を高める方法がある。また、外層の光触媒物質ではない n 型半導体を除染により除去する方法としては、化学除染、電解除染、レーザー除染等の方法が挙げられる。外層の n 型半導体の除染を、水中においてレーザー照射により行った場合には、除染とピーニングにより原子炉構造材に IGSCC に対して効果のある圧縮応力を発生させることができる。

【0033】

本発明では、燃料材料表面上でルースに付着したヘマタイトが生成するのを抑制するため、原子炉の復水系に浄化装置を介挿して給水鉄濃度を制御することが望ましい。浄化装置としては、フィルターと脱塩器からなるものが適している。

本発明では、有効に貴金属を原子炉一次系材料表面に付与させ燃料材料表面上への貴金属の付着量を極力小さくするため、給水鉄濃度を約 0.1 ppb 以下に制御することにより、燃料でルースなヘマタイトの生成（この条件では、炉水の Ni イオン濃度は 0.2 ppb より高くなる）をなくすることができる。この条件下では、注入する貴金属量を従来の 1/10 以下にすることができる。復水浄化装置として前述したフィルターと脱塩器の 2 重化されたものを使用することによって、給水鉄濃度を約 0.1 ppb 以下にすることができる。

【0034】

このような給水鉄濃度の制御下に、Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を、腐食酸化皮膜を有する原子炉構造材表面に $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上付着させ、炉水の酸素/水素比をモル濃度で 0.5 から 0.4 の範囲に水質制御することがより望ましい。

【0035】

また、材料の電位を低減するための方法として、水中の水素濃度を高める方法を採用することもできる。水中の水素濃度を高める手段としては、水素注入の他、原子炉中で水素を生成するメタノール注入を行なう方法がある。なお、触媒の安定性および効果の持続性維持のため、給水鉄濃度を極力抑制して 0.1 ppb 以下とすることが望ましい。

【0036】

復水系の浄化装置をフィルターと脱塩器の 2 重化にすることにより、給水鉄濃

度を 0.1 ppb 以下とすることができる。この場合、フィルターの性能がより重要であり中空系フィルターは充分その機能を満足する。

【0037】

【作用】

国内の BWR プラントでは給水鉄濃度は通常数 100 ppt 以上であり、米国の BWR プラントでは一般に 1000 ppt 以上である。このため、一次系の構造材料の電位を数年程度安定に制御するために必要な貴金属の必要量は数 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であり、必要貴金属導入量は数 kg 程度以上となる。

【0038】

しかしながら、一次系の構造材料表面上に炉水中からの粒子状の腐食生成物の付着のない条件下では必要な貴金属の必要量は 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であり、必要貴金属導入量は 100 g 以下で達成できる。これにより、燃料への貴金属付着量を 1/10 以下にでき燃料材料の酸化および水素化を防止することができる。また、貴金属薬剤の濃度も 1/10 にできるため、水質悪化や N-16 のタービン系への移行増加も、従来の 1/10 以下に抑制することができる。

【0039】

また、給水の鉄濃度の低減は、付着貴金属の付着安定性、貴金属の効果を維持する結果をもたらす。この効果は、光触媒物質を用いた場合にも同様に得ることができる。

【0040】

本発明に使用される TiO_2 、 ZrO_2 のような光触媒物質は、水素注入の停止や水素注入量を低減する効果が得られる点で、貴金属と同様な効果を奏する。

また、光触媒物質（例えば TiO_2 ）の効果を高める目的で Pt などの貴金属を光触媒物質の表面の一部に付着させたものが、燃料材料表面に付着した場合、燃料材料の酸化および水素化へ及ぼす影響が懸念されるが、Pt などの貴金属が燃料材料の ZrO_2 酸化膜に直接付着する場合に比べて使用貴金属の量は 1/10 以下であるため、実際には燃料材料に対する影響はほとんど無視することができる。

【0041】

BWRプラントの炉底部には、腐食の問題を特に考慮しなければならないNi基合金の溶接金属が使用されており、炉底部までの水深は最大5.3mあるが、光触媒物質を励起するチェレンコフ光の紫外線の10%程度は炉底部まで到達するので、炉心部を臨む位置にある原子炉構造材では光触媒の励起に必要な光子は充分供給される。

【0042】

n型半導体である TiO_2 光触媒の水中の電気化学的性質は、 ZrO_2 同様光触媒効果によりアノード反応を増加させ、その浸漬電位が低下することが知られている。

【0043】

一方、Ni基合金の溶接金属表面上に形成される腐食酸化膜である Cr_2O_3 およびNiOは、p型半導体ではその浸漬電位は上昇することが知られている。

IGSCC腐食抑制の場合のように材料の電位を下げる場合には、Ni基合金の溶接金属表面の腐食酸化膜にn型半導体である TiO_2 のような光触媒物質を付与することにより、p型半導体である腐食酸化膜をチェレンコフ光から被覆して電位の上昇を抑制するとともに、n型半導体である TiO_2 光触媒自身の浸漬電位の低下効果によりNi基合金の電位を低減させることができる。

【0044】

また、ステンレス鋼のように外層にn型半導体である Fe_2O_3 が形成される鉄基合金の場合でも光触媒効果は TiO_2 光触媒の方が大きいから、使用する光触媒物質を適当に選択することにより浸漬電位を低下させることができる。

【0045】

なお、ステンレス鋼のように内層にあるp型半導体の外層にn型半導体の酸化物を形成する鉄基合金の場合には、水中の水素濃度を高めることにより外層のn型半導体の酸化物を不安定化させてp型半導体酸化物を接触界面に露出させたり、除染により外層のn型半導体の酸化物を取り除くことができる。このように、p型半導体の酸化物と TiO_2 のような強力な光触媒物質であるn型半導体を接触させることにより、材料の浸漬電位をより一層下げることが可能となる。

【0046】

さらに、酸化膜の除去のため水中でレーザー照射密度を増加させた場合には、ピーニング効果により、IGSCCに対して効果のある材料表面に圧縮応力を付与することができる。

【0047】

TiO_2 のような光触媒物質により鉄基およびNi基合金の腐食電位を低減しIGSCCを抑制する必要がある場合には、炉水中の水素濃度を高めると一層効果的である。これは、溶存酸素の方が水素イオンよりも電子を受け取りやすいためであり、したがって水中の水素濃度を高めて溶存酸素を低減することが有効である。なお、この場合においても、通常の水素注入の場合と同様、蒸気系以降に水素注入量のモル数の1/2相当量の酸素を注入して、過剰な水素を反応させることが望ましい。

【0048】

実プラントの水質制御模擬条件において、Ni基合金の溶接金属の表面の一部にPtを付着させた TiO_2 および TiO_2 の光触媒を1 μm の厚さに付着させた場合において、0.2ppmおよび0.4ppmの給水水素濃度で、それぞれIGSCCを抑制できる-230mVにまで腐食電位を低減できることがわかった。この水素濃度の範囲では、タービン系への放射能の移行の増大は起きない。

光触媒を腐食抑制対象とする部位に付与する場合、燃料材料に付着させないこと、光触媒物質の厚みを制御すること、材料への熱影響を極力抑制することが重要である。

【0049】

光触媒物質又は光触媒形成物質を腐食抑制対象とする部位に適用するには、燃料は装荷されているがプラントの熱出力を伴わない停止時や燃料を取り出して冷却水中に導入した時に、冷却水を循環させながら付与することができる。また、定期検査時などに燃料を取り出し除染を施した後、ロボットなどを用いて光触媒物質又は光触媒形成物質を対象部位に吹きかけて付着させることもできる。

【0050】

これらの物質を含む液体を噴霧乾燥し、溶射し、又はPVDやCVD技術で皮

膜形成することにより所定の厚みを持つ光触媒物質層を材料に熱影響を与えることなく材料表面に付着させ又は皮膜として形成することができる。

【0051】

また、 TiO_2 のような光触媒物質を親水化したり SiO_2 等をバインダーとして添加すると材料表面への初期付着性を増すことができる。

【0052】

さらに、 TiO_2 付着層は数 $0.1 \mu m$ から最大でも $1 \mu m$ の厚さがあれば、チェレンコフ光は完全に吸収することができ、またそれ自体の機械的強度も充分担保できる。

【0053】

【発明の実施の形態】

図1は、光触媒物質として知られている TiO_2 を SUS304 鋼の溶接熱影響部に溶射して皮膜中に TiO_2 を形成させた試料について紫外線照射によるその部位の腐食電位の変化を示したものである。

【0054】

なお、同図には、溶射した部位と溶射していない部位の腐食電位の変化を併せて示してある。溶射により TiO_2 を皮膜中に含む溶接熱影響部は、紫外線照射により電位が低下していることが認められる。

【0055】

一方、 TiO_2 の溶射を施していない部位では腐食電位の低下は認められず、溶射により TiO_2 が存在することにより電位が低下することが認められる。

【0056】

図2は、光触媒物質である n 型半導体 1 をステンレスや溶接材であるインコネルなどの金属母材 2 に付着させ、紫外線等の光線を照射したときに生ずる反応を模式的に示したものである。n 型半導体 1 の内部には局部的に結合していない余剰電子 3 が存在しており、n 型半導体 1 に紫外線などの有効な光線 4 が照射されると、n 型半導体が励起されて電子が移動し易くなり母材 2 に移動して消費される。

【0057】

この反応によってアノード電流が流れやすくなり、腐食電位が低下する。

【0058】

図3は、 TiO_2 を付着させた SUS304 鋼の腐食電位と水素注入量の関係を示したものである。SUS304 の腐食電位は、水素注入をしない環境においても紫外線照射により低下することが確認されるが、水素注入を少量行った環境を想定した場合には、より大きな腐食電位の低下が起ることが認められる。

【0059】

図4は、BWR型原子力プラントの原子炉圧力容器5、給水ライン6、浄化系7、再循環ライン8の配置関係を概略的に示している。

【0060】

再循環ライン8には再循環系注入ライン9、給水ライン6には給水系注入ライン10、照射が可能な腐食電位測定装置11を設置しており、原子炉水に半導体成分を注入できるようになっている。

【0061】

さらに、再循環ライン8には、原子炉水が腐食電位測定装置に導かれるようになっており、この装置により高温水中で腐食電位が測定できるようになっている。p型半導体成分を原子炉構造材に付着させる場合には、半導体成分を注入する各注入ライン9、10を起動させ原子炉水に半導体成分を注入させる。半導体成分を注入する時期は、原子炉の通常運転時、停止時、起動時等であり、腐食電位を低下させようとする部位が原子炉水にさらされている期間であればよい。また、注入時間、温度、注入濃度の相関については、予め、実験室でそれらの関係を求めておいて、施工の場合に適用することもあるし、また腐食電位測定装置11を用いてモニタリングしながら、腐食電位が低下することを確認しながら注入するようにしてもよい。

【0062】

この例では、半導体成分を再循環系から注入したが、給水系、残留熱除去系、原子炉浄化系、サンプリングライン等の原子炉と結合している部位からであればどこでも可能である。また、半導体成分を紫外線放出する半導体成分の焼結体を

原子炉の中の一部に保持しておいて、そこからの溶出により原子炉水中に半導体成分を存在させる方法もある。

【0063】

図5は、プラズマ溶射装置による金属材料表面への皮膜生成方法を示している。陰極12と陽極ノズル13の内面の間に直流アーク14を生ぜしめると後方から送給される作動ガス15がこれによって熱せられて膨張し、ノズルからプラズマジェット16となって噴出する。溶射材料粉末17はガスにのせてプラズマジェット中に供給される。その結果、溶射材料は加熱され、かつ加速されて金属母材2の表面に衝突する。この結果、金属薄材表面には光触媒18が形成される。

【0064】

図6は、前述した原子炉底部条件と同条件で実施した、半導体を付着させた SUS304 鋼の腐食電位の紫外線照射による変化を示したものである。腐食電位を低下させるためには、半導体の光電気化学反応で流れるアノード電流が、原子炉水中の酸化成分（酸素および過酸化水素等）により発生するカソードの限界電流密度より多くなければならない。半導体の光電気化学反応により発生するアノード電流は、光の量と半導体の成分の付着量に関係し、一方、カソード電流は原子炉水中の酸素や過酸化水素等の酸化物量により決定される。例えば、原子炉底部の場合は、酸素と過酸化水素がそれぞれ 200 ppb 程度存在すると推定される。これらの酸化物の量と、原子炉底部の流動条件を加味して酸化性物質に由来するカソード電流の限界電流密度を算出すると、約 18 A/m^2 となる。腐食電位を低下させるためには、これ以上のアノード電流が必要になる。光電気化学反応により 18 A/m^2 以上電流が流れるようにした場合は、腐食電位の低下が確認される。

【0065】

図7は、SUS304 鋼表面上では酸化皮膜の成長に伴い、半導体成分が皮膜内に取り込まれ、これにより生成された酸化皮膜を有する SUS304 鋼の腐食電位の照射による変化を示したものである。

【0066】

この方法は、直接半導体成分を原子炉構造材に塗布させるのではなく、原子炉水中に半導体成分を溶解または懸濁させて一定時間放置することにより、半導体成分を付着させる方法である。オートクレーブ中高温水中で、SUS304鋼を酸化チタン溶液に浸漬させて、SUS304鋼表面上に TiO_2 の皮膜を形成させた。

【0067】

同図に示すように、酸化皮膜を有するSUS304鋼の腐食電位の照射による腐食電位の低下は認められており、その低下量は浸漬する時間が長くなるにつれて多くなることがわかる。

【0068】

図8は、SUS304鋼表面上の TiO_2 皮膜厚さと紫外線照射時に於ける腐食電位の関係を示したものである。腐食電位の低下は0.1 μm の厚さから観測され、1 μm では十分に低下していることがわかる。これにより皮膜厚さは、0.1~1 μm あれば有効であることがわかる。もちろん、1 μm 以上の付着量であっても十分に電位の低下が確認されている。

【0069】

図9は、SUS304鋼表面上の TiO_2 皮膜にPtを0.1 $\mu g/cm^2$ 以下の少量を付着させた場合の紫外線照射による腐食電位の低下を示したものであり、Ptの付着により腐食電位の低下が増大していることがわかる。これによりPtの付着により、腐食電位低下の効率が良好になることが示された。

【0070】

図10は、 TiO_2 皮膜を付着する際に、バインダの SiO_2 の添加の有無と腐食電位の関係を示したものである。バインダを添加しない場合、時間とともに TiO_2 の付着量が低減し、腐食電位が上昇していく。一方、バインダを添加すると TiO_2 の材料表面への付着特性が増すことから、腐食電位は低い値を保っている。このことから、触媒へのバインダの添加が腐食電位低下能力の維持に有効であることがわかる。

【0071】

図11は、チェレンコフ光によりn型半導体1から余剰電子3が金属母材2に移動する状況を模式的に示したものである。原子炉内部は多くの荷電粒子19が飛び交っており、その制動の副産物としてチェレンコフ光と呼ばれる光線4が生成することがよく知られている。制動する荷電粒子が持つエネルギーの違いによって、チェレンコフ光は広範囲な波長の分布を持つ。この波長の範囲の中には紫外線領域も含まれており、光触媒を励起させることができると考えられる。

【0072】

図12は、 TiO_2 を付着させたSUS304の酸化皮膜が、p型半導体の Cr_2O_3 の場合とn型半導体である Fe_2O_3 の場合の紫外線照射による腐食電位の変化を示したものである。どちらの場合においても、腐食電位は紫外線照射により低下しており効果が認められる。また、腐食電位の低下量としてはp型半導体上に TiO_2 を付着させた場合が良い低下が認められるが、n型半導体上に TiO_2 を付着させた場合でも低下が確認され、効果があることが示されている。図13は、図12の原理を示したものである。n型半導体1が部分的に余剰電子3があるのに対し、p型半導体21は部分的に電子欠落部20が存在する。光線4によって励起された余剰電子3はn型半導体1と接しているp型半導体21中の電子欠落部20に容易に取り込まれる。この取り込まれ易さは、整然と電子が存在する金属母材2よりも高いものである。このため光触媒であるn型半導体をp型半導体の上に配することによって、アノード電流が流れやすくなり、腐食電位の低下は金属母材2の上に配置した場合よりも大きくなる。

低下は金属母材2の上に配置した場合よりも大きくなる。

【0073】

図14は、金属母材2の上にp型半導体21があり、さらにその上に光触媒ではないn型半導体21がある場合(a)に、光触媒ではないn型半導体22のみを取り除いた後に光触媒であるn型半導体1を配すると(b)、腐食電位低減効果を高めることができる。光触媒ではないn型半導体22のみを取り除く方法としては、炉水23中に多量の水素を注入して高溶存酸素を低減することによりn型半導体22を不安定にして取り除くことができる。また除染工程を行うことに

よっても同様に光触媒ではないn型半導体22のみを取り除くことが可能である。そのような処理の後に光触媒であるn型半導体1を付着させれば腐食電位低減効果を高めることが可能である。

【0074】

図15は、図14で光触媒ではないn型半導体22を取り除く理由の原理を示したものである。光触媒ではないn型半導体22上に光触媒であるn型半導体1を配した場合、光線4によって励起された余剰電子3は図13の場合と反対に、余剰電子3が多く存在する光触媒ではないn型半導体22内で電子を消費しなければならないことになり、その取り込まれ易さはp型半導体に劣るのはもちろん金属よりも劣ることになる。このためn型半導体皮膜がある場合には光触媒の効果は激減する。

【0075】

図16は、金属母材2の上に直接、光触媒ではないn型半導体22がある場合、その表面に化学除染24、電解除染24を行うとn型半導体22が取り除かれた後に化学反応によってp型半導体21が金属母材2の上に生成する。またレーザー除染24を行う際にレーザーの波長を制御することによってCrのみを選択的に残すことが可能である。Cr酸化物はp型半導体を形成するため、表面にはp型半導体21が取り残される。そのような処理の後に光触媒であるn型半導体1を付着させれば腐食電位低減効果を高めることが可能である。

【0076】

図17は、原子炉構造材表面への貴金属量の付着量と腐食電位および原子炉水中の鉄濃度の関係を示したものである。原子炉水中の鉄濃度が多い場合には、貴金属の効果が低減し、時間と共に腐食電位が上昇していくことがわかる。このような現象は、 TiO_2 皮膜の場合にも観測され、本発明の方法により腐食電位を低下させるためには、原子炉水中の鉄濃度を低下させておくことが有効であることが示された。

【0077】

図18は、給水の浄化装置の一例を示したもので、図4と共通する部分には同一符号を付して重複する説明は省略する。

【0078】

燃料表面でルースに付着したヘマタイトを生成しないためには、給水鉄濃度を極低濃度に制御する必要がある。これを実現するためには浄化装置 25 はプレフィルター 26 と脱塩器 27 を直列に配することが必要であり、効果的に給水鉄濃度を低減させることができる。

【0079】

図 19 は、炉水中の光触媒の性能を高めるための水素、アルコール注入系を模式的に示したものである。炉水中の水素濃度を高めるためには、給水ライン 2 の低圧部に給水系注入ライン 8 を設け、そこから水素を原子炉に注入することが有効である。水素濃度を高めることと同様の効果がアルコール基を持つ液体、たとえばメタノールなどを注入することによっても得られる。このため給水系注入ライン 10 や再循環ライン 8 に設けた再循環系注入ライン 9 から注入することが有効である。

【0080】

図 20 は、BWR 型原子力プラントの原子炉压力容器 1、給水ライン 2、浄化系 3、再循環ライン 4 の配置関係を概略的に示している。再循環ラインには貴金属注入ライン 5、腐食電位測定装置 6 を設置しており、原子炉水に貴金属を注入できるようになっており、また原子炉水が腐食電位測定装置に導かれるようになっており、この装置により高温水中で腐食電位が測定できるようになっている。貴金属を原子炉構造物に付着させる場合には、貴金属注入ラインを起動させ原子炉水に貴金属を注入させる。貴金属を注入する時期は、原子炉の通常運転時、停止時、起動時等であり、腐食電位を低減させようとする部位が原子炉水にさらされている期間であれば良い。また、注入時間、温度、注入濃度の相関については予め、実験室でそれらの関係を求めておいて、施工の場合に適用することもあるし、また腐食電位測定装置 6 をもちいてモニタリングしながら、腐食電位が低下することを確認しながら注入してもよい。この例では、貴金属成分を再循環系から注入したが、給水系、残留熱除去系、原子炉浄化系、サンプリングライン等の原子炉と結合している部位からであればどこでも可能である。また、貴金属を放出する焼結体を原子炉の中の一部に保持しておいて、そこからの溶出により原子

炉中に貴金属を存在させる方法もある。貴金属の効果を持続させるために、給水中の鉄濃度を十分に減少させられる浄化系が組み込まれている。貴金属の触媒効果を出すために給水系圧入ライン 8 より微量の水素を注入する。これらを組み合わせることも可能である。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば水素注入を実施することなくまたは、少量の水素注入量で原子炉構造材の腐食電位の低下が可能であり、原子炉構造材の長寿命化を図ることができる。

【0082】

また、注入した水素が核反応で生成した $N-16$ と反応して揮発性のアンモニアとなり蒸気系へ移行してタービン系の線量率が上昇するのを抑制することができ、これによって、オフガス系の過剰水素を再結合させるための種々の設備を縮小することが可能である。

【0083】

さらに、貴金属を使用する場合であっても、その量が非常に少ないので、実質的に燃料材料の酸化および水素化が増大することはなく、実質的に水質を悪化さ

【図面の簡単な説明】

【図 1】

TiO_2 の皮膜が存在する SUS 304 鋼の腐食電位の紫外線照射による変化を示すグラフ。

【図 2】

n 型半導体 1 を金属母材 2 に付着させ、紫外線等の光線を照射したときに生ずる反応を模式的に示した図。

【図 3】

TiO_2 を付着させた SUS 304 鋼の腐食電位と水素注入量の関係を示したグラフ。

【図 4】

BWR 型原子力プラントの原子炉圧力容器、給水ライン、浄化系、再循環ライ

ンの配置関係を概略的に示した図。

【図 5】

プラズマ溶射装置による金属材料表面への皮膜生成方法を模式的に示した図。

【図 6】

半導体を付着させた SUS 304 鋼の腐食電位の紫外線照射による変化を示したグラフ。

【図 7】

酸化皮膜を有する SUS 304 鋼の腐食電位の照射による変化を示したグラフ。

【図 8】

SUS 304 鋼表面上の TiO_2 皮膜厚さと紫外線照射時に於ける腐食電位の関係を示したグラフ。

【図 9】

SUS 304 鋼表面上の TiO_2 皮膜に Pt を少量付着させた場合の紫外線照射による腐食電位の低下を示したグラフ。

【図 10】

TiO_2 皮膜付着する際のバインダの SiO_2 の添加の有無と腐食電位の関係を示したグラフ。

【図 11】

チェレンコフ光により n 型半導体から余剰電子が金属母材に移動する状況を模式的に示した図。

【図 12】

TiO_2 を付着させた SUS 304 の酸化皮膜が、p 型半導体の Cr_2O_3 の場合と n 型半導体である Fe_2O_3 の場合の紫外線照射による腐食電位の変化を示したグラフ。

【図 13】

TiO_2 を付着させた SUS 304 の酸化皮膜が、p 型半導体の Cr_2O_3 の場合と n 型半導体である Fe_2O_3 の場合の紫外線照射による反応の相違を模式的に示した図。

【図 14】

金属母材の上に p 型半導体があり、その上に光触媒ではない n 型半導体がある場合に (a)、光触媒ではない n 型半導体のみを取り除いた後に光触媒である n 型半導体を配置する (b) 状況を示した図。

【図 15】

金属母材の上に p 型半導体があり、その上に光触媒ではない n 型半導体がある場合に、光触媒ではない n 型半導体のみを取り除いた後に光触媒である n 型半導体 1 を配置することが望ましい理由を模式的に示した図。

【図 16】

金属母材の上に光触媒ではない n 型半導体がある場合に、その表面の化学除染、電解除染を行うと n 型半導体を取り除かれた後に化学反応によって p 型半導体が金属母材の上に生成する状況を示す図。

【図 17】

原子炉構造材表面への貴金属量の付着量と腐食電位および原子炉水中の鉄濃度の関係を示したグラフ。

【図 18】

給水の浄化装置の一例を概略的に示した図。

【図 19】

炉水中の光触媒の性能を高めるための水素、アルコール注入系を模式的に示した図。

【図 20】

BWR 型原子力プラントの原子炉圧力容器、給水ライン、浄化系、再循環ラインの配置関係を概略的に示した図。

【符号の説明】

1 …… n 型半導体、2 …… 金属母材、3 …… 余剰電子、4 …… 光線、5 …… 原子炉圧力容器、6 …… 給水ライン、7 …… 浄化系、8 …… 再循環ライン、9, 10 …… 半導体成分溶液注入ライン、11 …… 腐食電位測定装置、12 …… 陰極、13 …… 陽極ノズル、14 …… 直流アーク、15 …… 作動アーク、16 …… プラズマジェット、17 …… 溶射材料粉末、18 …… 光触媒、20 …… 電子欠

特平 1 1 - 1 7 7 5 1 2

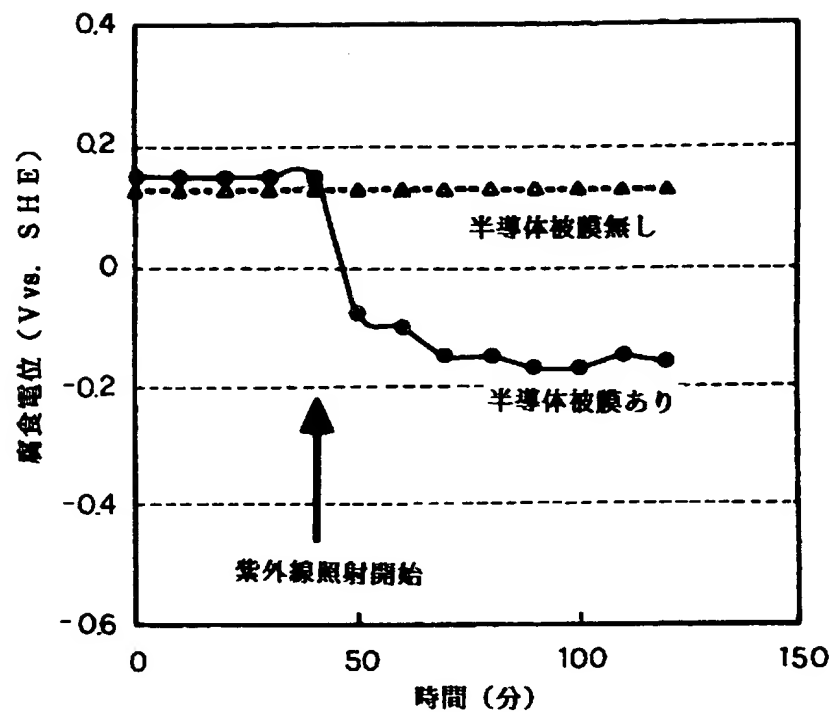
落部、2 1 …… p 型半導体。

出願人 株式会社 東芝

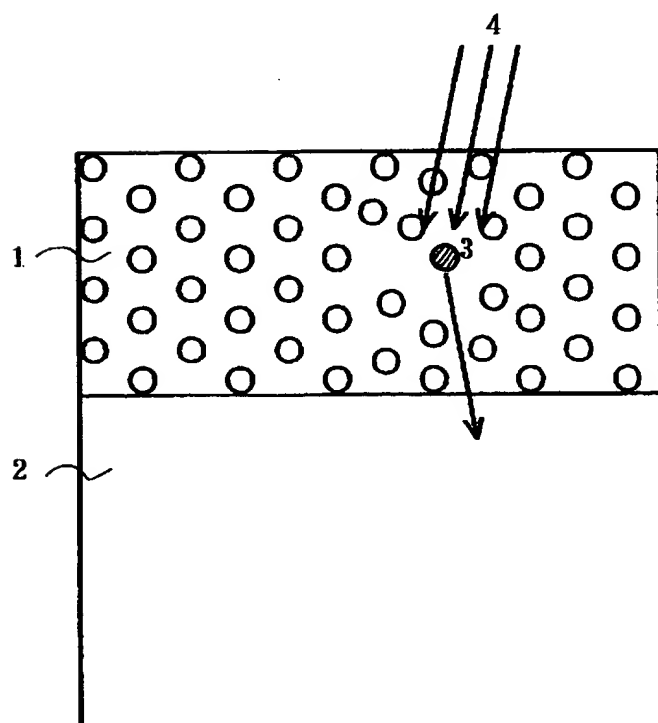
代理人 弁理士 須山佐一

【書類名】 図面

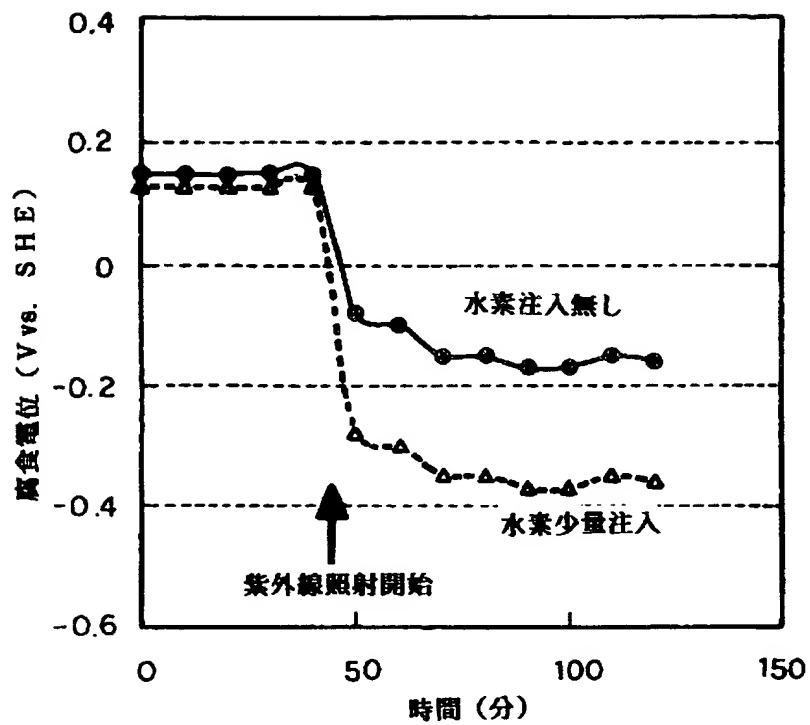
【図 1】



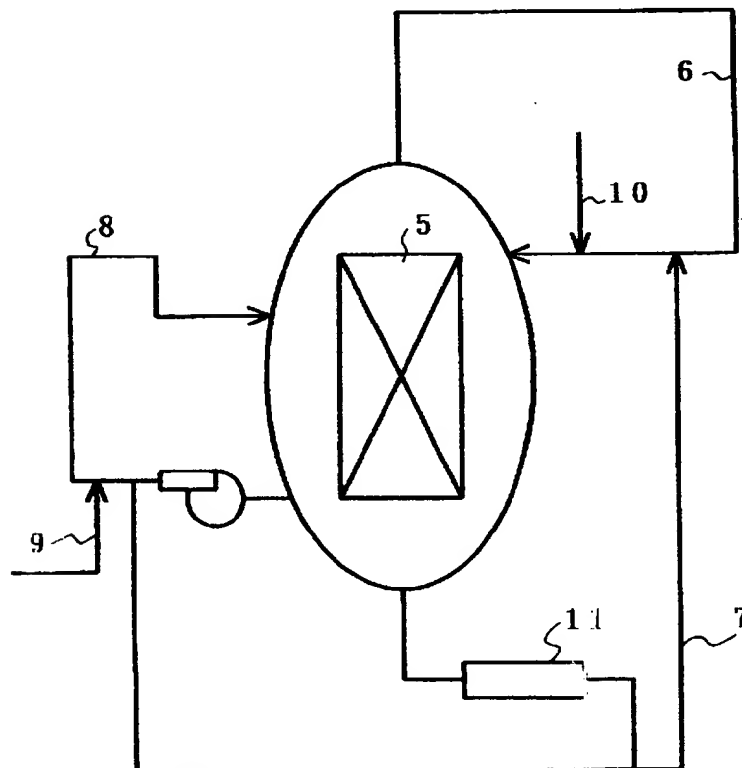
【図 2】



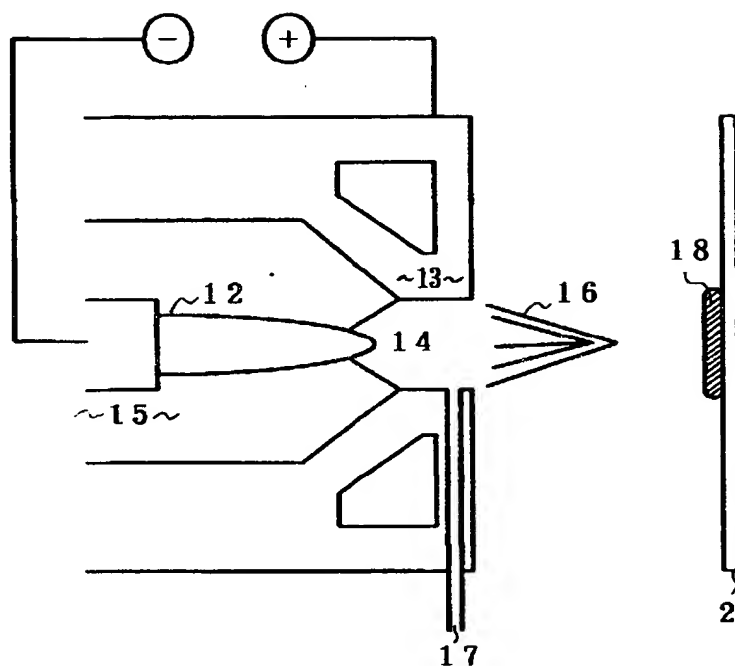
【図 3】



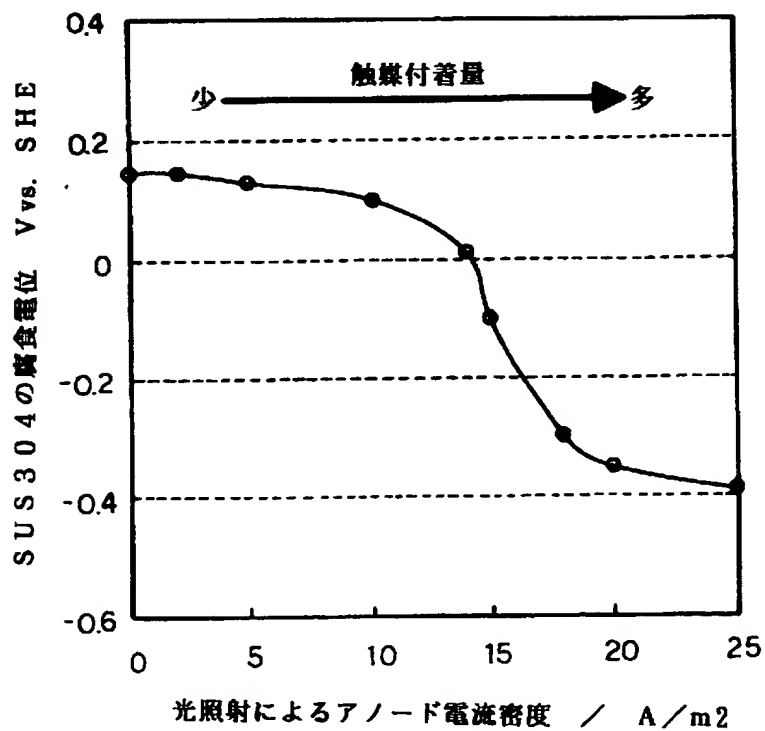
【図 4】



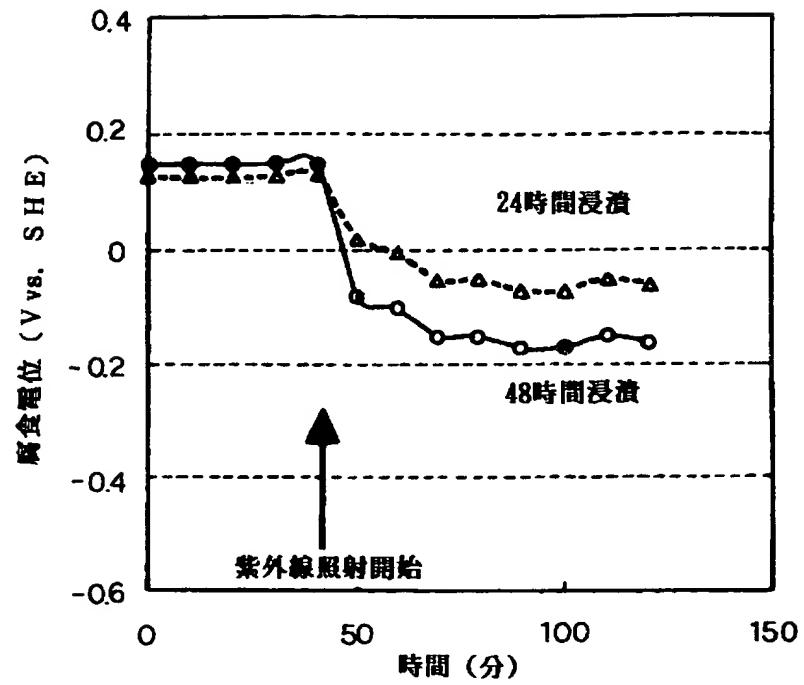
【図5】



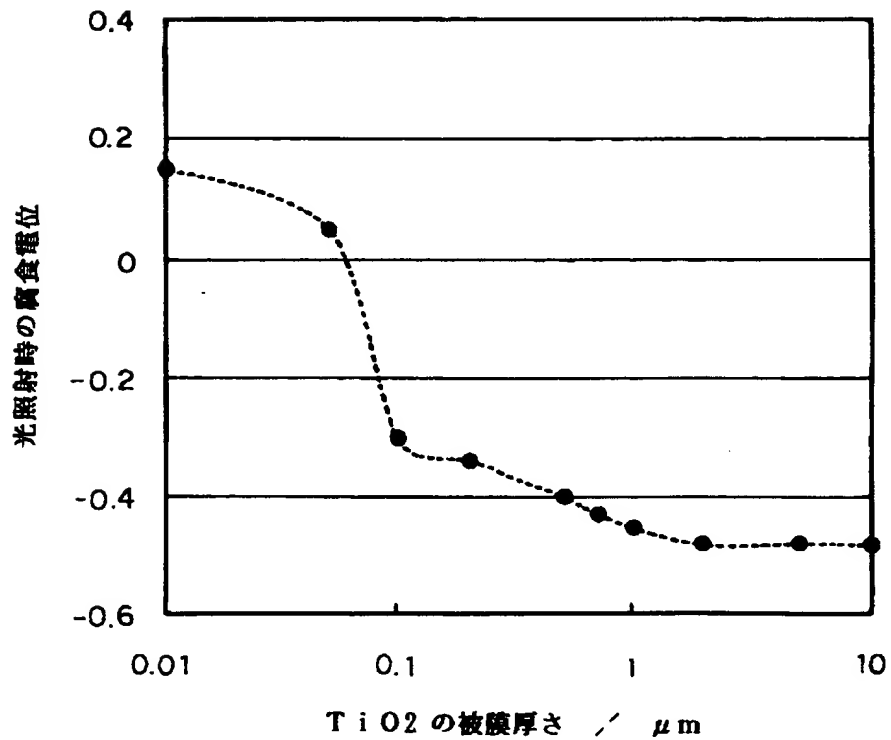
【図6】



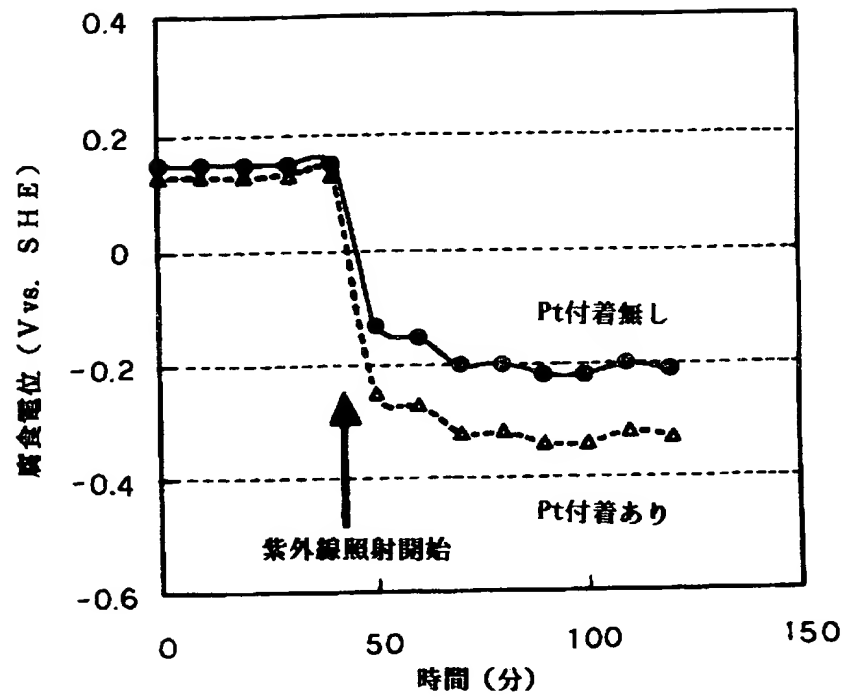
【図 7】



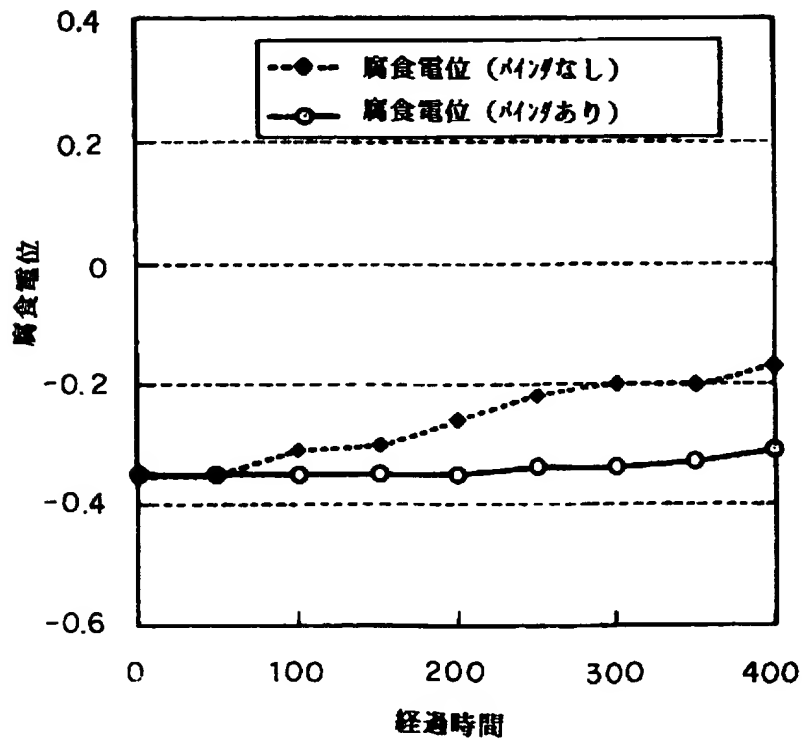
【図 8】



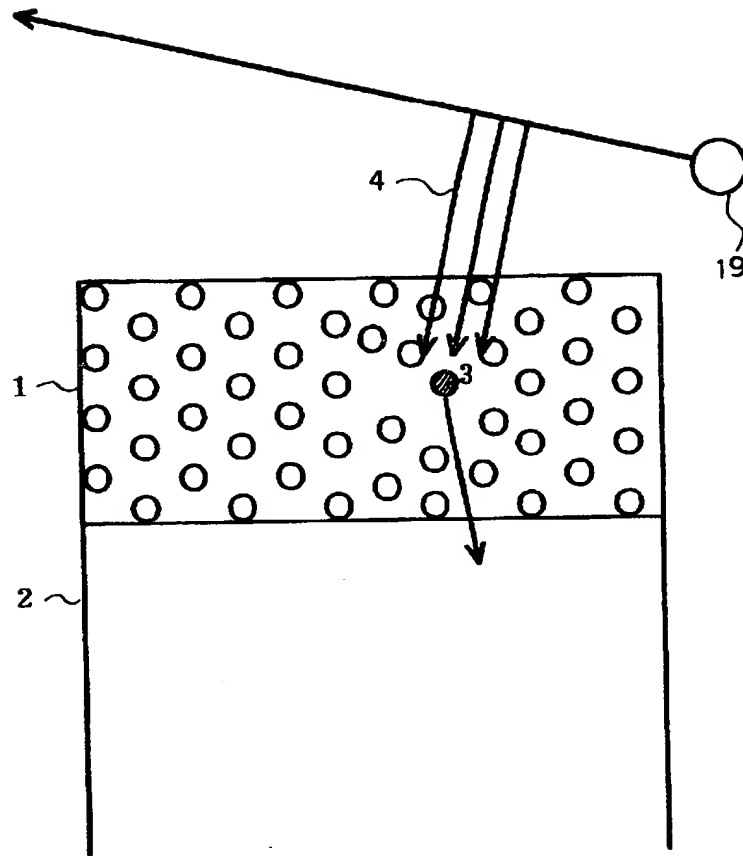
【図9】



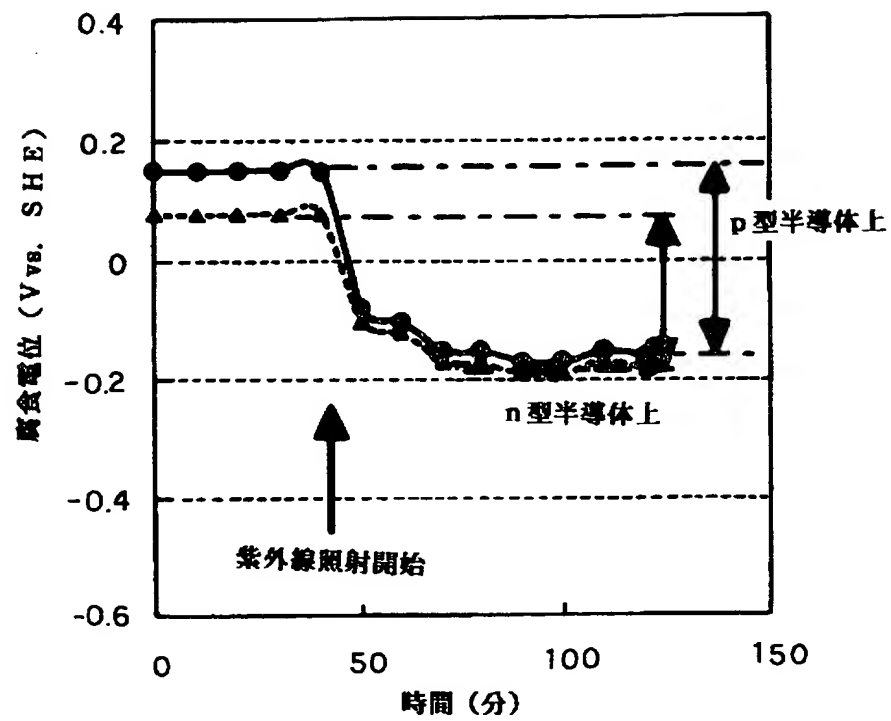
【図10】



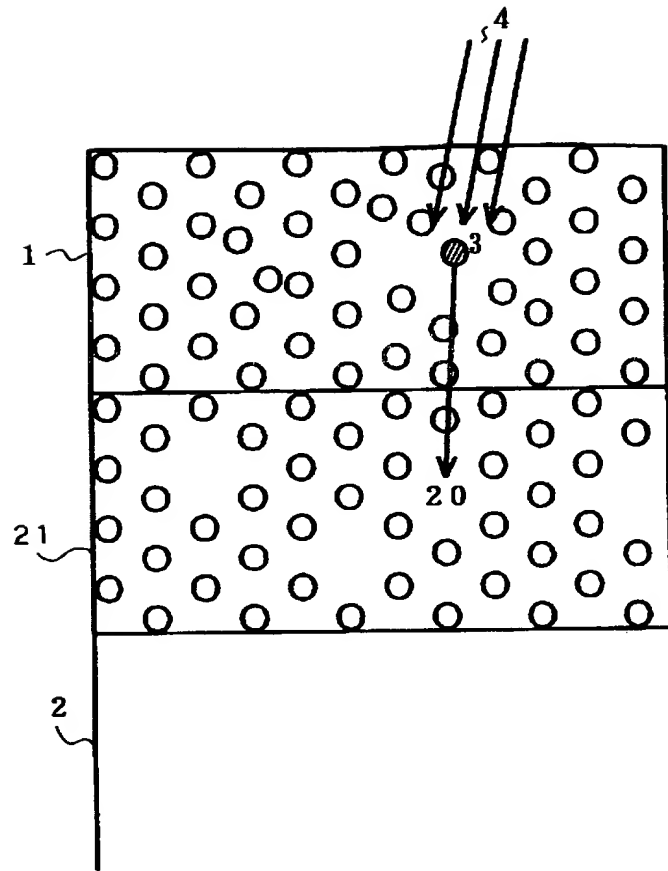
【図 11】



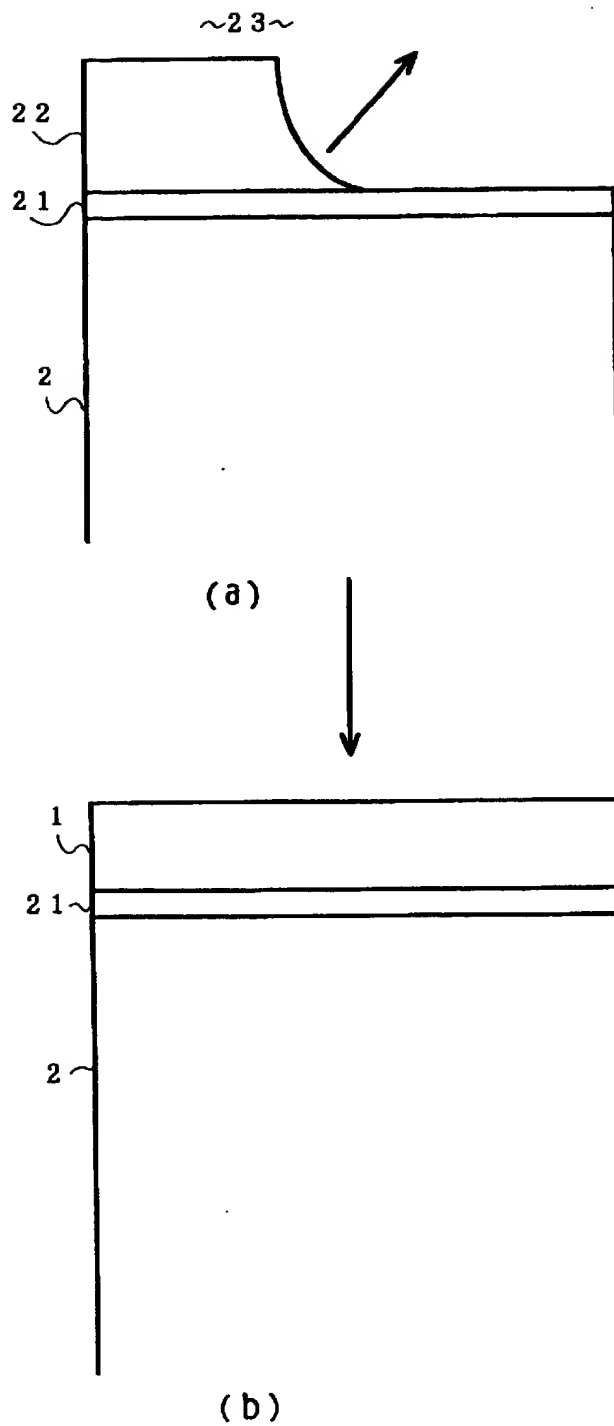
【図 12】



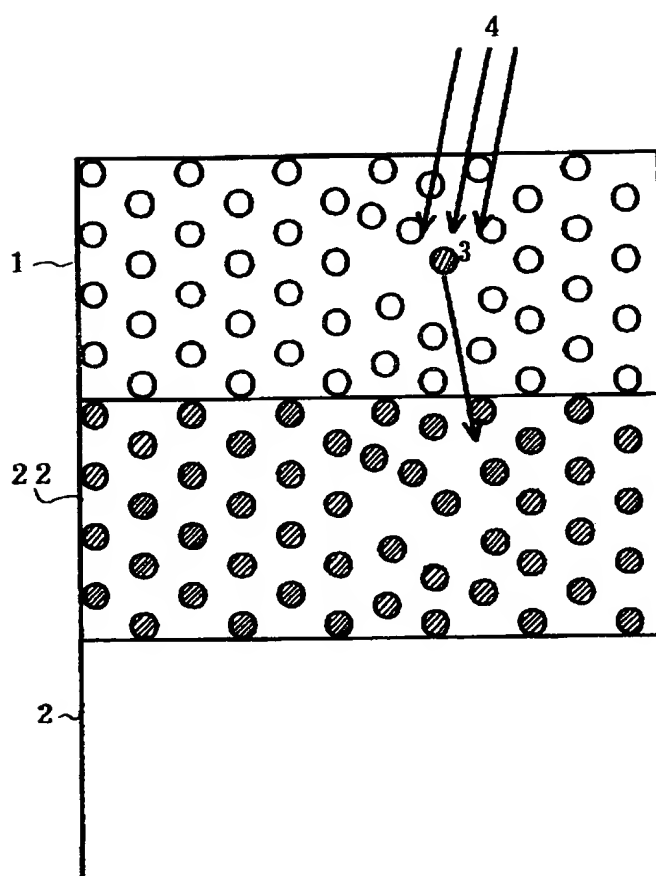
【図13】



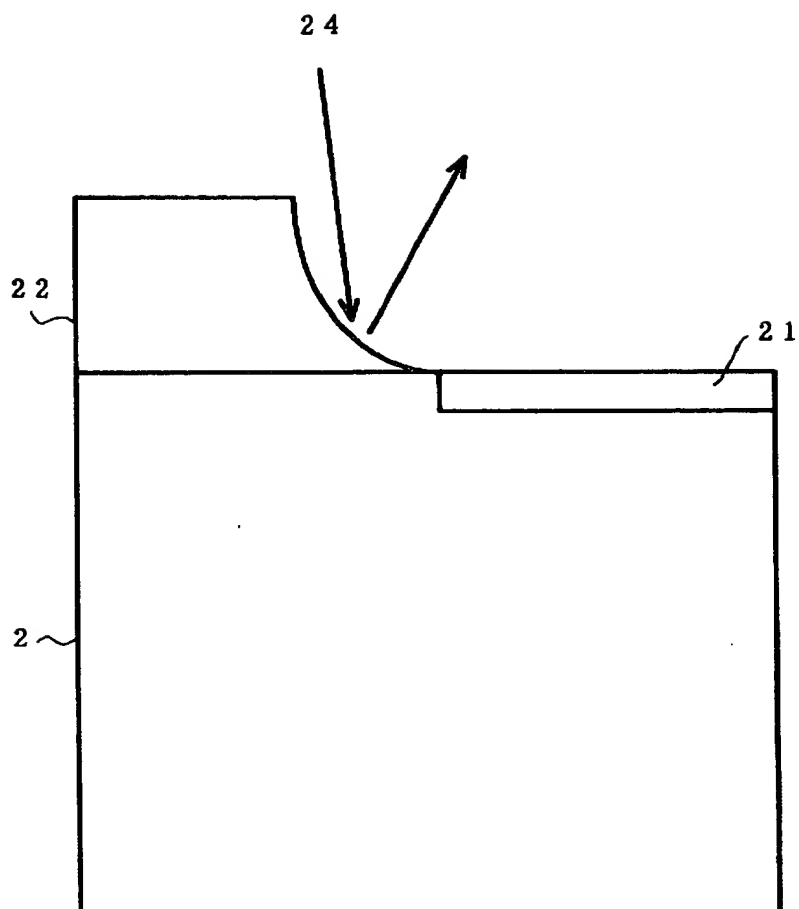
【図 14】



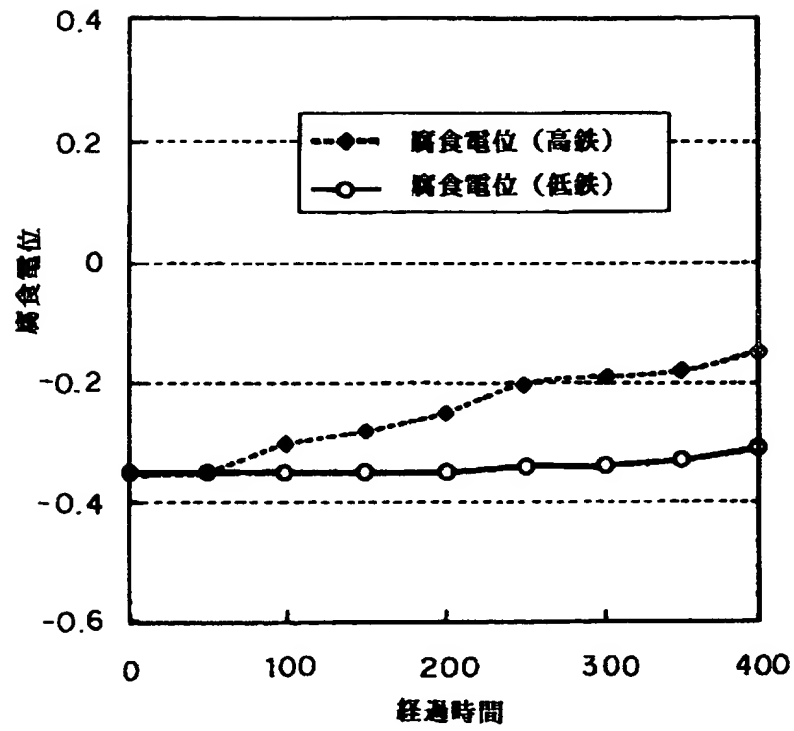
【図15】



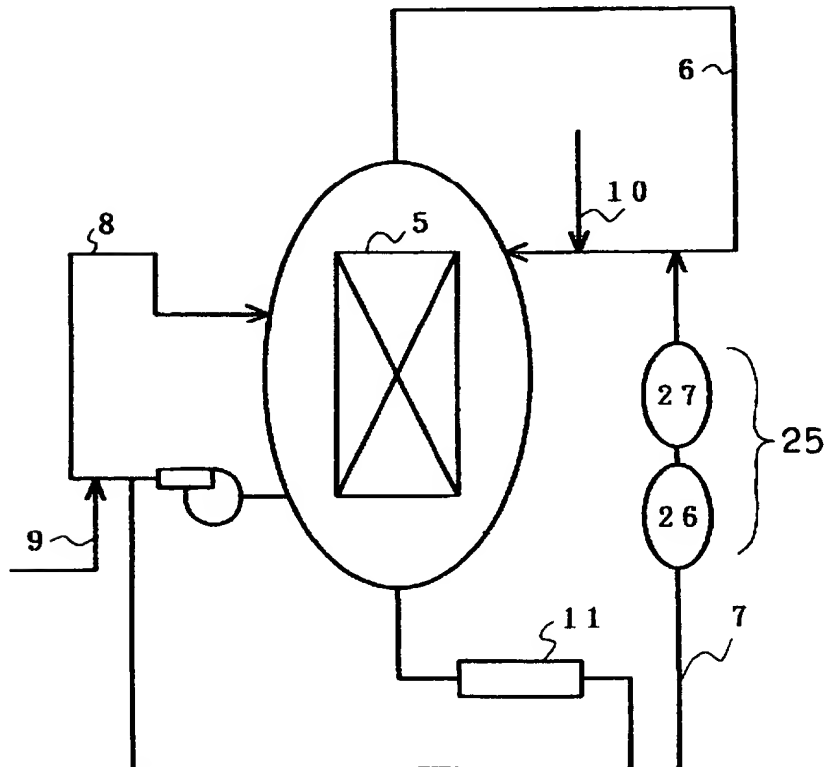
【図 1 6】



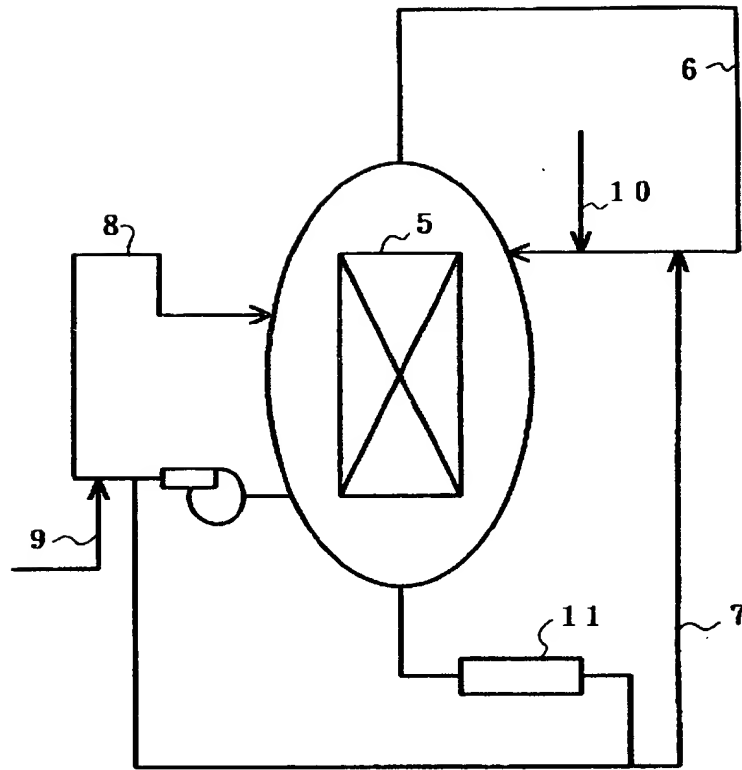
【図 17】



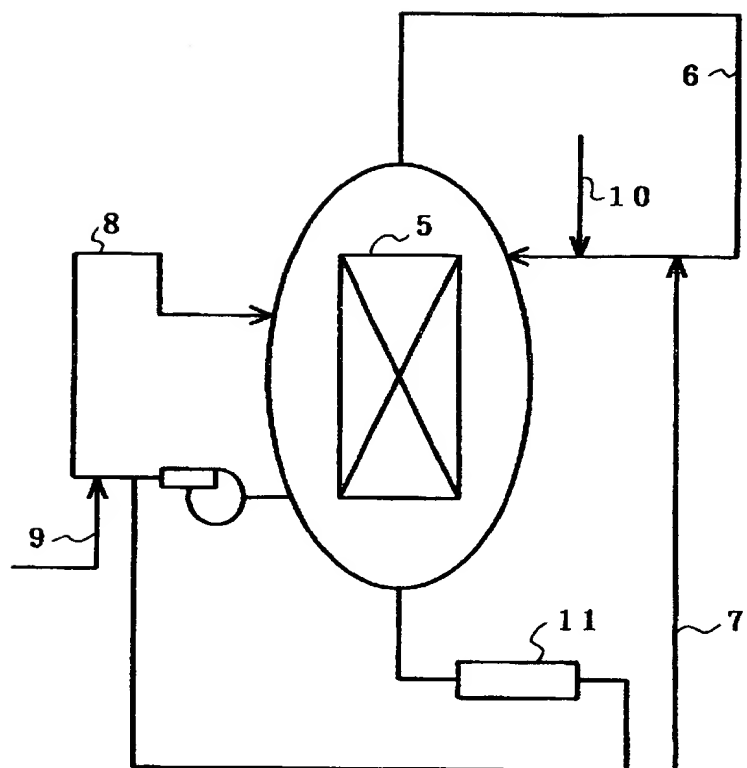
【図 18】



【図 19】



【図 20】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 応力腐食割れ防止のための水素の注入量及び貴金属の注入量を少なくし、これによって、タービン系への放射能の移行を低減させ、オフガス系の過剰水素の量を低減させ、燃料材料表面上への貴金属の付着量を極力小さくし、さらには燃料表面上に生成するルースな粒子状の鉄の生成を抑制して燃料材料の酸化および水素化を増大することなく、原子炉一次系材料の腐食電位を低減させて原子炉構造材の応力腐食割れを防止すること。

【解決手段】 光触媒物質である n 型半導体 1 のような光触媒物質をステンレスや溶接材であるインコネルなどの金属母材 2 に付着させ、必要に応じて炉水中の水素濃度を高めて、原子炉内に存在する光や放射線の照射により光触媒物質から金属母材に電流を流して腐食電流を低減させる。

光触媒物質の表面には Pt、Rh、Ru 若しくは Pd の 1 種以上を付着させてもよい。

【選択図】 図 2

特平11-177512

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝